

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-195022

(43)Date of publication of application : 27.08.1987

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 61-035253

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 21.02.1986

(72)Inventor : MORITA TOSHIKI
KODERA KOICHI
MURAKAMI NOBUYUKI
TODA YASUHIKO
FURUHATA FUMIHIRO
SUGIE TOSHINORI

(54) PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT ARYLENE SULFIDE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer at low cost wherein a polymerization auxiliary and a solvent used are mostly reusable, by separating a thickened layer of a high-molecular-weight polymer formed in a reactor from a thickened layer of low-molecular-weight polymer and simultaneously carrying out a reaction semicontinuously.

CONSTITUTION: A polyhaloaromatic compound is reacted with a sulfidating agent in an amide polar solvent in the presence of a polymerization auxiliary, a thickened layer B of a relatively low-molecular-weight polymer is separated from a solution of formed resin consisting of a thickened layer A of a relatively high-molecular-weight polymer and the thickened layer B of relatively low-molecular-weight polymer, the thickened layer B is blended with the polyhaloaromatic compound, the sulfidating agent and, if necessary, an amide polar solvent and the polymerization auxiliary and a reaction is semicontinuously carried out. In the separation, pressure difference between the top and the bottom of the reactor is detected and the separation is carried out by liquid level control or by flow rate control jetted from the reactor or by weight control of the whole reactor or by weight control of the whole receiving container.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-195022

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 75/02

識別記号
NTX

庁内整理番号
2102-4J

④ 公開 昭和62年(1987)8月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 高分子量アリーレンスルフィドポリマーの製造法

⑯ 特 願 昭61-35253

⑰ 出 願 昭61(1986)2月21日

⑱ 発 明 者 森 田 俊 明 堺市浜寺元町1-66
⑱ 発 明 者 小 寺 晃 一 泉大津市条南町4-17
⑱ 発 明 者 村 上 信 幸 和泉市緑ヶ丘76-6
⑱ 発 明 者 遠 田 保 彦 泉南市男里882-19
⑱ 発 明 者 古 畑 文 弘 和泉市弥生町2-13-21
⑱ 発 明 者 杉 江 敏 典 高石市千代田4-5-5
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

方 法

1. 発 明 の 名 称

高分子量アリーレンスルフィドポリマーの製造法

(b) 反応釜より吐出される流量制御による方法

(c) 反応釜全体の重量制御又は取出し容器全体の重量制御

2. 特許請求の範囲

により分別する方法

(1) アミド系極性溶媒中で重合助剤の存在下、ポリハロ芳香族化合物とスルフィド化剤を反応せしめた後、比較的高分子量ポリマーの濃厚層(I)と比較的低分子量ポリマーの濃厚層(II)とからなる生成樹脂溶液から比較的低分子量の濃厚層(II)を分別し、該濃厚層(II)にポリハロ芳香族化合物及びスルフィド化剤、必要によりアミド系極性溶媒及び重合助剤を加えて半連続的に反応せしめる事を特徴とする高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造方法。

から選ばれる方法で行うことを特徴とする特許請求の範囲
第1項記載の高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造に関するものであり、特に反応釜内で顯出する比較的高分子量ポリマーの濃厚層(I)と比較的低分子量の濃厚層(II)を分別すると同時に半連続的に反応せしめることからなる各種成形材料として有用な高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造法に関するものである。

(2) 比較的低分子量ポリマーを分別する際に、

(a) 反応釜上下の差圧を検出し、液面制御により分別する

〔従来技術及びその問題点〕

高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造法に關して、特開昭53-136100号、特開昭51-144495号、特開昭51-144497号、特開昭56-28217号に示される如く各種の重合助剤の存在下で重合反応を行なう事により比較的高分子量のポリマーが得られる事が示されている。しかしながら多くの用途において従来よりも更に狭い範囲の分子量分布を有する、特に低分子量ポリマーを含まないポリアリーレンスルフィドポリマーが要求されている。更に工業的には、使用する重合助剤アミド系極性溶媒の回収、再利用が容易で、且コスト的に有利な方法が望まれている。更に又副生する低分子量ポリマー生成率も高く、溶媒抽出等で分離する事は可能であつても、高分子量ポリマーの収率を著しく低下し、工業的方法として展開する事は極めて困難である。

- 3 -

- a) 反応釜上下の差圧を検出し、液面制御により分別する方法
- b) 反応釜より吐出される流量制御により分別する方法
- c) 反応釜全体の重量制御又は取出し容器全体の重量制御により分別する方法

が高分子量ポリマーを選択的に分別できるので好適であると同時に使用された重合助剤、アミド系極性溶媒の大半をそのまま再度使用する事出来、エネルギーコストも安くする事が出来ることを見出し、本発明を完成させるに至つた。

即、本発明はアミド系極性溶媒中で重合助剤の存在下ポリハロ芳香族化合物とスルフィド化剤を反応せしめた後、比較的高分子量ポリマーの濃厚層(Ⅰ)と比較的低分子量ポリマーの濃厚層(Ⅱ)とからなる生成樹脂溶液から比較的低分子量の濃厚層(Ⅱ)を分別し、該濃厚層(Ⅱ)にポ

- 5 -

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記の事を解決する方法を鋭意検討した結果、重合反応より生成した比較的高分子量ポリマーと低分子量ポリマーを分別させ、比較的低分子量ポリマーに新にポリハロ芳香族化合物等のポリマー原料を加え、半連続的に反応せしめる事が極めて有効である事を見出した。

又、高分子量ポリマーと低分子量ポリマーを選択的に分別制御する方法として比重、粘度、誘電率、屈折率、光透過率等の物理的性質の差を検出して分別する方法が考慮され得るが、本重合反応が、高温加圧下、即ち重合時の圧力1.5kg/cm²～3.0kg/cm²、重合時の温度210～300℃で有り、上記物理的性質の差によつて、高分子量ポリマーの選択的分別するには精度が低く、十分な制御機能を示さない。そこで、本発明者等は分別制御の方法についても検討し、

- 4 -

ポリハロ芳香族化合物及びスルフィド化剤、必要によりアミド系極性溶媒及び重合助剤を加えて半連続的に反応せしめる事を特徴とする高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造方法に關するものであり、特に比較的低分子量ポリマーを分別する際に

- (a) 反応釜上下の差圧を検出し、液面制御により分別する方法
- (b) 反応釜より吐出される流量制御による方法
- (c) 反応釜全体の重量制御又は取出し容器全体の重量制御により分別する方法

から選ばれる方法で行なうこととなる高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーの製造方法を提供する。

本発明に用いるポリハロ芳香族化合物は、芳香核に直接結合した2個以上のハロゲン原子を有するハロゲン化芳香族化合物であり、具体的にはp-ジクロロベンゼン、m-

- 6 -

ジクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ジクロロナフタレン、トリクロロナフタレン、ジブロムベンゼン、トリブロムベンゼン、ジブロムナフタレン、ジヨードベンゼン、トリヨードベンゼン、ジクロルジフエニルスルホン、ジブロムジフエニルスルホン、ジクロルベンゾフェノン、ジブロムベンゾフェノン、ジクロルジフエニルエーテル、ジブロムジフエニルエーテル、ジクロルジフエニルスルフィド、ジブロムジフエニルスルフィド、ジクロルビフエニル、ジブロムビフエニル等およびこれらの混合物が挙げられる。通常はジハロ芳香族化合物が使用され、好適には*p*-ジクロロベンゼンが使用される。尚、分岐構造によるポリマーの粘度増大を図るために、1分子中に3個以上のハロゲン置換基をもつポリハロ芳香族化合物を少量ジハロ芳香族化合物と併用させてもよい。

-7-

ウ、五硫化磷等である。好ましいイオウ源としては水酸化アルカリ金属化合物である。特に水酸化アルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれらの混合物が含まれる。かかる水酸化アルカリ金属化合物は水和物および/または水性混合物あるいは無水の形で用いることができる。かかる水酸化アルカリ金属化合物としては水酸化ナトリウムが好ましく、水酸化アルカリ金属化合物と併用して用いられるが、該化合物の代わりに*N*-メチル-4-アミノ酪酸ナトリウム又は炭酸アルカリ金属化合物を併用しても良い。

又、水酸化アルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれらの混合物が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。

-9-

本発明で用いられるスルフィド化剤としては、硫化アルカリ金属化合物あるいはイオウ源と水酸化アルカリ金属化合物の併用等が挙げられる。

硫化アルカリ金属化合物としては硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、およびこれらの混合物が含まれる。かかる硫化アルカリ金属化合物は水和物および/または水性混合物として、あるいは無水の形で用いることができる。なお、硫化アルカリ金属中に微量存在する重硫化アルカリ金属、チオ硫酸アルカリ金属と反応させるために少量の水酸化アルカリ金属を加えても問題ない。尚、硫化アルカリ金属化合物としては1~2水塩の硫化ナトリウムが好ましい。

イオウ源としては、例えば水酸化アルカリ金属化合物、硫化水素、チオアミド、チオ尿素、チオカルバネート、チオカルボン酸、二硫化炭素、チオカルボキシレート、イオ

-8-

尚、イオウ源と水酸化アルカリ金属化合物との割合はイオウ元素1モルに対して水酸化アルカリ金属化合物0.8~3.0モルが適当である。特に水酸化アルカリ金属化合物を併用する場合その使用量は水酸化アルカリ金属化合物100モルに対し0.9~1.2モルの範囲が適当である。又、*N*-メチル-4-アミノ酪酸ナトリウムを併用する場合のその使用量はアルカリ金属水硫化物1.00モルに対し0.9~1.2モルの範囲が適当である。

上記硫化アルカリ金属化合物又は水酸化アルカリ金属化合物の各水和物を使用する場合には予め溶液中で脱水せしめた後に反応に用いる必要がある。尚、水酸化アルカリ金属化合物の脱水の際には水酸化アルカリ金属化合物又は*N*-メチル-4-アミノ酪酸ナトリウムを共存せしめた方がよい。

本発明の方法において使用される有機アミド系種性界面

-10-

としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド等あるいはこれらの混合物より選択される。これらの溶媒のうちではN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が特に好ましい。

本発明で用いられるスルフィド化剤の使用量はジハロ芳香族化合物1モルに対してイオウ元素が0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルとなるように選択される。又、有機極性溶媒の使用量はジハロ芳香族化合物に対するモル比で2.5ないし2.0の範囲で、好ましくは3ないし1.0の範囲である。

重合助剤としては有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、カルボン酸金属塩、リン酸アルカリ塩がある。

有機スルホン酸金属塩は下記一般式I~IVに示される群

-11-

ばれることを示す。)

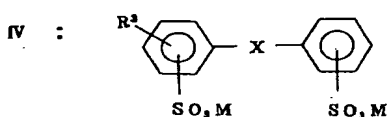
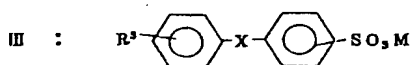
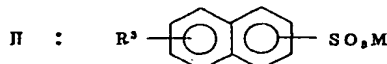
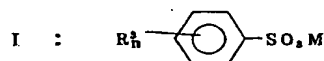
これらのスルホン酸金属を構成する酸基成分の具体例としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2,4-ジメチルスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、p-エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、α-ナフタレンスルホン酸、ピフエニルスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ラウリルベンゼンスルホン酸およびアルキルジフエニルエーテルジスルホン酸などが挙げられる。これらのスルホン酸の塩は無水塩あるいは水和塩のいずれでもよいし、また水溶液でもかまわないが、本発明の目的から無水塩のものが好ましいこととは言うまでもない。

ハロゲン化リチウムは塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウム、及びその混合物より選ばれる。

有機カルボン酸金属塩のカルボキシル基を除く有機基は

-13-

から選ばれる。



(式中、Rⁿは水素もしくは炭素数1ないし30のアルキル基、nは0、1あるいは2の整数をあらわし、Mはナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれたアルカリ金属をあらわし、Xは直接結合、-CH₂-、
-C(CH₃)₂-、-O-、-S-、 からなる群から選

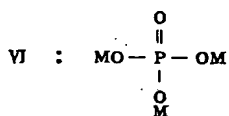
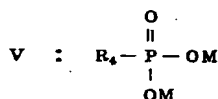
-12-

通常、その炭素数が1ないし50であり、また窒素、酸素、ハロゲン、ケイ素、イオウを含んでいてもよく、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアルキルアリール基である。また、有機カルボン酸金属塩の金属原子はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、ガドリウム、バリウムから選ばれ、特にアルカリ金属が好ましい。有機カルボン酸金属塩の具体例としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム、2-メチルプロピオン酸リチウム、酪酸ルビジウム、吉草酸リチウム、吉草酸ナトリウム、ヘキサノ酸セシウム、ヘプタン酸リチウム、2-メチルオクタン酸リチウム、ドデカン酸カリウム、4-エチルエトラデカン酸ルビジウム、オクタデカン酸ナトリウム、ヘンエイコサン酸ナトリウム、シクロヘキサン

-14-

カルボン酸リチウム、シクロデカンカルボン酸セシウム、
3-メチルシクロペンタンカルボン酸ナトリウム、シクロ
ヘキシル酢酸カリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチ
ウム、安息香酸ナトリウム、m-トルイル酸カリウム、p-
エニル酢酸リチウム、4-フェニルシクロヘキサンカルボ
ン酸ナトリウム、p-トリル酢酸カリウム、4-エチルシ
クロヘキシル酢酸リチウム、コハク酸二リチウム、コハク
酸二ナトリウム、コハク酸二カリウム、アジピン酸二リチ
ウム、アジピン酸二ナトリウム、アジピン酸二カリウム、
セバシン酸二リチウム、セバシン酸二ナトリウム、セバシ
ン酸二カリウム、デカンジカルボン酸二リチウム、デカン
ジカルボン酸二ナトリウム、デカンジカルボン酸二カリウ
ム、フタル酸二リチウム、フタル酸二ナトリウム、フタル
酸二カリウム、イソフタル酸二リチウム、イソフタル酸二
ナトリウム、イソフタル酸二カリウム、テレフタル酸二リ

-15-



式中R₄は水素、C₁~C₂₀のアルキル、C₆~C₂₀のシク
ロアルキル、C₆~C₂₄のアリール、C₇~C₂₄のアルカリ
ール、C₇~C₂₄のアラルキル、C₂~C₂₄のアルケニル、
C₂~C₂₀のアルキニル又はC₆~C₂₀のシクロアルケニルで
あり、Mはアルカリ金属好ましくはナトリウムである。本
発明に適したリン酸アルカリ塩としてはリン酸三ナトリウ
ムおよび次の酸の二ナトリウム塩である。メタンフオスフ
オン酸、エタン-1-フオスフオン酸、プロパン-1-フ
オスフオン酸、ブタン-1-フオスフオン酸、ブタン-2-

-17-

チウム、テレフタル酸二ナトリウム、テレフタル酸二カリ
ウム、トリメリット酸三リチウム、トリメリット酸三ナト
リウム、トリメリット酸三カリウム、ピロメリット酸四リ
チウム、ピロメリット酸四ナトリウム、ピロメリット酸四
カリウム、トルエンジカルボン酸二リチウム、トルエンジ
カルボン酸二ナトリウム、トルエンジカルボン酸二カリウ
ム、ナフタレンジカルボン酸二リチウム、ナフタレンジカ
ルボン酸二ナトリウム、ナフタレンジカルボン酸二カリウ
ム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、安息香酸カルシ
ウム、その他の同種類の塩およびそれらの混合物が挙げら
れる。

リン酸アルカリ塩は下記一般式V~VIに示される群から
選ばれる。

-16-

1-フオスフオン酸、ペンタン-1-フオスフオン酸、シク
ロヘキサン-1-フオスフオン酸、ビニル-1-フオスフ
オン酸、プロパン-2-フオスフオン酸、ブタン-2-フ
オスフオン酸、インデン-2-フオスフオン酸、フェニル
メタンフオスフオン酸、(4-メチルフェニル)-メタ
ン-フオスフオン酸、β-ナフチル-メタンフオスフオン
酸、2-フェニル-エタン-1-フオスフオン酸、2,2
-ジフェニル-エタン-1-フオスフオン酸、4-フェニ
ル-ブタン-1-フオスフオン酸、2-フェニル-エチレ
ン-1-フオスフオン酸、2,2-ジフェニルエチレン-
1-フオスフオン酸、フェニル-アセチレン-フオスフオン酸、
4-フェニル-ブタジエン-フオスフオン酸、ベンゼン-
フオスフオン酸、4-メチルベンゼン-フオスフオン酸
及び2-フェノキシ-エタン-1-フオスフオン酸。

これらの重合助剤はすくなくとも一種類以上使用すると

-18-

とが必要である。また、その種類としては有機スルホン酸アルカリ塩および有機カルボン酸塩が好ましい。特に、有機スルホン酸アルカリ塩と有機カルボン酸塩を併用することが最も好ましい。

かかる重合助剤の使用量は重合時のアミド系極性溶媒に溶解する範囲内で使用することが好ましい。溶解限度以上に使用しても分離を促進せず必要である。本発明の方法で利用できる重合助剤の添加量は用いる化合物の種類により異なるが、通常ポリハロ芳香族化合物に対して1ないし300重量%、好ましくは5ないし200重量%の範囲である。

かかる重合助剤の効果はただ単に重合反応活性の向上のみでなく重合系におけるポリマーの系への溶解性を変えるため比較的高分子量ポリマーと比較的低分子量ポリマーの各濃厚層を生ぜしめ、加えて比較的高分子量ポリマー濃

-19-

また重合反応途中あるいは重合終了時に二酸化炭素を吹き込むのが好ましく、これはポリアリーレンスルフィドの分解を防止し、生成ポリマーの高分子量化に寄与するのみならずN-メチルピロリドンの分解防止にも効果がある。

本発明に於いて生成樹脂溶液から比較的高分子量のアリーレンスルフィドポリマー（以下高分子量ポリマーと称す）の濃厚層と比較的低分子量のアリーレンスルフィドポリマー（以下低分子量ポリマーという）の濃厚層との層分離を容易に生ぜしめるためには、前記アミド系極性溶媒／生成ポリマー比を重量比で20/1乃至1/2の範囲とするのが好ましい。この比が20/1を越えるとき高分子量ポリマーも低分子量ポリマーも単一層に存在し、2層分離しない。また比が1/2未満のとき高分子量ポリマーと低分子量ポリマーとが層分離せずに均一層であり、分別取出しは不可能である。かかる比は20/1乃至1/1であることがより

-21-

厚層に於けるポリマーの活性末端が高濃度化することによって反応速度が増大し、両者が相乗してより高分子量のポリマーを濃厚に含む層を生ぜしめるものと推察する。

本発明で重合が行なわれる反応温度は一般に200℃〜330℃、好ましくは210℃〜300℃である。圧力は重合溶媒および重合モノマーであるハロ芳香族化合物を實質的に液相に保持するような範囲であるべきであり、一般に1.1 kg/cm²〜200 kg/cm²、好ましくは1.1 kg/cm²〜20 kg/cm²の範囲より選択される。反応時間は温度および圧力により異なるが、一般に10分ないし約72時間の範囲であり、望ましくは1時間ないし48時間である。

重合反応は不活性雰囲気下、例えば窒素ガス、二酸化炭素中で行なうのが好ましく、又、各反応成分の混合の順序には特に制限はなく、重合工程に際して上記成分を部分的に少量づつあるいは一時に添加することにより行なわれる。

-20-

好ましい。尚、かかる比は重合時に設定されていても良いが、少なくとも分別時には調整される必要がある。

重合助剤／アミド系極性溶媒比（前記アミド系極性溶媒／生成ポリマー比は一定）は、溶媒及び重合助剤の種類により異なるが、一般に重量比で2/1乃至1/20とするのが好ましい。この比が2/1を越えると、重合助剤及びポリマーが溶媒中に溶解せず、層分離せずに均一層であり、また、比が1/20未満のとき、分離効果が十分でなく高分子量ポリマー成分と低分子量成分が単一層に存在し本発明の目的を達成する。尚、かかる比は重合時に設定されていても良いが、少なくとも分別時には調整される必要がある。

また、分別時の温度は130℃乃至270℃の温度が適当である。130℃より低い温度では高分子量ポリマーと低分子量ポリマーとが分離せず、単一層に存在し分別できないことになる。

-22-

ポリマーの分別は、重合反応がある一定の割合以上に達した時点でそのまま分別し、取出してもよく、また重合時と分別取出時の条件が異なつていても前述の条件に合致すれば差し支えない。たとえば、溶媒/ポリマー比については分別取出前に系内へ追加仕込みあるいは蒸留による系外への除去などの操作によりその比を変動せしめることも好適に行う事が出来る。尚、層分離を促進させる目的で反応後半に、又は反応終了後に助剤を添加しても何ら差支えはない。

通常、上層に低分子量ポリマーを、下層に高分子量ポリマーを形成してなる樹脂溶液から、高分子量ポリマーの選択的な分別制御の方法としては、

a) 反応釜上下の差圧を検出し、液面制御により分別する方法(図-1)

b) 反応釜より吐出される流量制御により分別する方法

- 23 -

これらのポリマー原料は一括して添加反応せしめても良いし、分割して添加反応しても良いし、又は或る一定時間滴下させて反応させても良い。オートクレーブ下部には取出し制御用コントロールバルブが設けられ、このコントロールバルブに対してコントローラーから出力信号が送られ、高分子量ポリマーと低分子量ポリマーの分別が行なわれ、高分子量ポリマーが選択的に20の取出し容器に送られる。(脱溶媒機への)取出しはフラッシングさせるのが好適であり、残存アミド系極性溶媒は加熱下真空除去される。取出し容器内に残存する高分子量ポリマーは水及び又は溶剤で洗滌し、副生する食塩を除去する事により所望の高分子量ポリマーが得られる。

高分子量ポリマーと低分子量ポリマーを分別する制御方法に関して詳述すると、図-1に示す如くコントローラーへ反応釜上下の差圧を入力する方法がある。その際、通常

- 25 -

(図-2)

c) 反応釜全体の重量制御、又は取出し容器全体の重量制御により分別する方法(図-3)

が有効であり、又、a)、b)、c)それぞれの組合せ制御する事も可能である。

各図において10は撹拌機を有するオートクレーブであり、その形状は堅型円筒形でも良いし、又オートクレーブ下部構造が円錐形構造を有するものでも良い。オートクレーブ内温度を所定の温度に昇温、或いは反応中の温度制御を行うためジャケット構造を有し、更にオートクレーブ内に内部コイルを有しても良いし、更に外部リフラクスクонденサーを設け、リフラククスによる温度制御機構を有しても良い。

流路1はアミド系極性溶媒、流路2は重合助剤、流路3はポリハロ芳香族化合物、流路4はスルフィド化剤である。

- 24 -

の差圧発信器を用いる事が出来る。又、図-2に示す如く取出し用コントロールバルブの前に設けた流量を入力する方法があり、超音波流量計、電磁流量計等を用いる事が出来る。更に図-3に示す如く反応釜全体の重量又は取出し容器全体の重量を入力する方法があり、反応釜据付部、又取出し容器据付部にロードセルを用いる事が出来る。これらの入力信号に対して予め設定値を入力し、オートクレーブ下部に設けたコントロールバルブに出力信号を付与し、高分子量ポリマーを薄層層選択的に取出し、低分子量ポリマー濃厚層をオートクレーブ内に分別する事が出来る。

かくして分別された低分子量ポリマーを反応釜内に残存もせしめ、これにポリハロ芳香族化合物及びスルフィド化剤、必要によりアミド系極性溶媒及び重合助剤を加え、半連続的に反応を行う事により反応釜内に残存する低分子量ポリマーは、高分子量化が進行し、ここに新に高分子量ポ

- 26 -

リマーと低分子量ポリマーの2層が形成され、この分別に際しては先に述べた分別制御により高分子量ポリマーを選択的に分別する事が出来、高分子量ポリマーを半連続的に製造する事が出来る。

本発明によつて得られる高分子量のアリーレンスルフィドポリマーは、空气中で加熱架橋処理する必要がないのは勿論、従来特に高分子量ポリマーが必要であつた繊維、シート、フィルム管、チューブなどの押出成形用、ブロー成形用に用いることができる。また、当然のことながら従来品の主要途である射出成形もしくは圧縮成形用途にも用いることができる。

必要ならば本発明によつて得られるアリーレンスルフィドポリマーに充填剤、顔料、難燃剤、安定化剤、他のポリマーと配合することも好適である。例えば、機械強度および耐熱性を向上させるためにガラス繊維を配合することも

- 27 -

実施例-1

攪拌機を有する150ℓジャケツト付オートクレーブにN-メチルピロリドン51.0kg(515.1モル)、水酸化ナトリウム0.9kg(2.25モル)、60%硫化ソーダブレック2.62kg(76.0モル)及びp-トルエンスルホン酸ナトリウム17.7kg(91.2モル)を仕込み窒素雰囲気下で撹拌しながら160℃より205℃まで2時間を要して徐々に昇温し水4.8kg、N-メチルピロリドン0.6kgからなる留分を系外に除去した。そのちp-ジクロルベンゼン10.88kg(74.0モル)、1,2,4-トリクロルベンゼン0.019kg(0.104モル)、N-メチルピロリドン13.0kg(131.3モル)を加えた。

次いで220℃で1時間、更に260℃で圧力10kg/cm²で3時間反応せしめた。

反応容器の上部から生成樹脂液の表層部分の一部を取り

- 29 -

できる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、高分子量ポリマーと低分子量ポリマーとを効率よく分別でき、しかも半連続的に高分子量ポリマーを製造することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の方法を実施例に従つて説明する。アリーレンスルフィドポリマーの対数粘度値[η]は0.4g/100ml溶液なるポリマー濃度において、 α -クロルナフタレン中206℃で測定し、

$$\text{式} \quad [\eta] = \frac{\ln(\text{相対粘度})}{\text{ポリマー濃度}}$$

に従い算出した値である。

尚、例中の%は重量基準である。

- 28 -

ポリマーの対数粘度を測定した所0.18であつた。

オートクレーブの下部から樹脂液をサンプリングして同様にポリマーの対数粘度を測定した所0.34であつた。

図-1に示す差圧発信器で液面制御して高分子量ポリマーと低分子量ポリマーの分別を行つた。オートクレーブ内の樹脂液生成量と反応釜上下の差圧(Δp)とは比例関係に有り、予め求めた樹脂生成量と Δp 及び高分子量ポリマーと低分子量ポリマーの生成割合の相関関係から、高分子量ポリマー濃厚層(I)と低分子量ポリマー濃厚層(II)の樹脂液生成量の重量割合は(I)/(II)=55.0/45.0であつた。本実施例において高分子量ポリマー層40%を取出すべくコントローラーに入力し、コントロールバルブの制御により、オートクレーブ下層に形成される高分子量ポリマーを取出し容器に取出した。

取出し容器に取出された高分子量ポリマーを脱溶媒し以

- 30 -

後水及びメチルアルコールで水洗し乾燥したポリマーの対数粘度は0.310であり、分別は極めて良好であつた。その結果を表1に示す。

実施例-2

実施例-1で反応釜に残存する低分子量ポリマーにN-メチルピロリドン10.5kg(106.1モル)、水酸化ナトリウム0.063kg(1.575モル)、60%硫化ソーダ6.70kg(52.9モル)及びp-トルエンスルホン酸ナトリウム7.16kg(36.9モル)を仕込み、常圧常開気下で撹拌しながら160℃より205℃まで2時間を要して徐々に昇温し、水3.5kg、N-メチルピロリドン0.4kgからなる留分を系外に除去した。そのうちp-ジクロロベンゼン7.61kg(51.8モル)、1,2,4-トリクロロベンゼン0.013kg(0.126モル)、N-メチルピロリドン13.0kg(131.3モル)を加えた。次いで、220℃、

-31-

表1に示すポリマー原料を仕込み、更に半連続的に高分子量ポリマーを製造出来た。その結果を表1に示す。

実施例-4

実施例-1と同じ反応条件で高分子量ポリマーと低分子量ポリマーの分別に当り図-2に示す流量計、具体的には超音波流量計を用いて高分子量ポリマー層を50%取り出すべくコントローラーに入力し、コントロールバルブの制御によりオートクレーブ下層に形成される高分子量ポリマーを取出し、実施例-1と同じ処理を行つて乾燥ポリマーの対数粘度を測定した所0.35であり分別制御は極めて良好であつた。その結果を表1に示す。

実施例-5

実施例-1と同じ反応条件で高分子量ポリマーと低分子量ポリマーの分別に当り図-3に示すロードセルを設置し、高分子量ポリマー層55%を取り出すべくコントローラー

-33-

1時間、更に260℃、圧力10kg/cm²で3時間反応せしめた。

反応容器の上部から生成樹脂液の表層部分の一部を取りポリマーの対数粘度を測定した所0.17であつた。

オートクレーブの下部から樹脂液をサンプリングして同様にポリマーの対数粘度を測定した所0.35であつた。高分子量ポリマーと低分子量ポリマーの分別に当り、差圧発信器を用い実施例-1と同じく高分子量ポリマー層の40%を取り出すべくコントローラーに入力して下層に形成された高分子量ポリマー層を取出した。実施例-1と同じ処理条件で乾燥ポリマーの対数粘度を測定した所0.34であり、高分子量ポリアリーレンスルフィドポリマーを半連続的に製造出来る事を確認した。その結果を表1に示す。

実施例-3

実施例-2で反応釜に残存する低分子量ポリマー層を表

-32-

に入力しコントロールバルブの制御により、オートクレーブ下層に形成された高分子量ポリマーを取出してその対数粘度を測定した所0.34であり、分別制御は極めて良好であつた。

表 - 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリ マ ー 原 料 [kg]	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$	9.62	6.73	6.70	9.62
	NaOH	0.09	0.06 ³	0.06 ³	0.09
	P-DCB 1)	10.88	7.61	7.64	10.88
	TCB 2)	0.019	0.013	0.013	0.019
	重合助剤 3)	17.7	7.16	7.16	17.7
	NMP 4)	64.0	23.5	23.5	64.0
樹脂液生成量 [kg]		91.5	91.5	91.5	91.5
高 分 子 量 ポ リ マ ー 層	ポリマー重量 [kg]	5.6	5.5	5.5	6.0
	[η]	0.34	0.35	0.35	0.35
	重合助剤 [kg]	7.16	7.20	7.10	8.87
	溶 媒 [kg]	23.5	23.0	23.0	28.75
	取 出 量 [kg]	36.6	37.0	37.5	45.8
高分子量ポリマー層の取出割合[%]		40.0	40.4	40.9	50.1

1) P-ジクロルベンゼン

2) 1,2,4-トリクロルベンゼン

3) P-トルエンスルホン酸ナトリウム

4) N-メチルピロリドン

-35-

4. 図面の簡単な説明

図-1～3は高分子量ポリマー層と低分子量ポリマー層

との分別方法が異なる本発明の製造法の概略図である。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

図 1

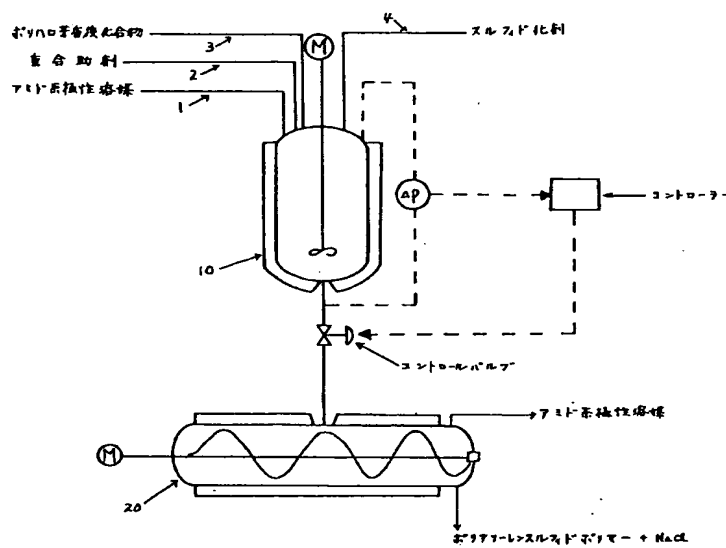
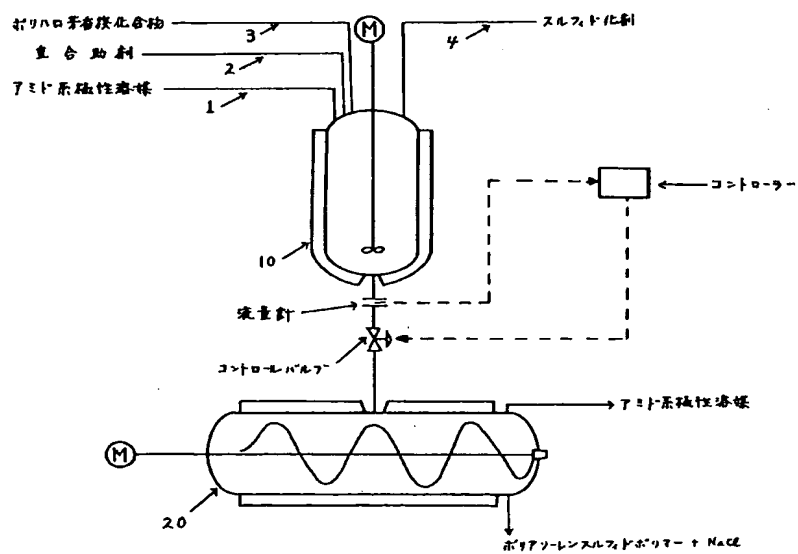
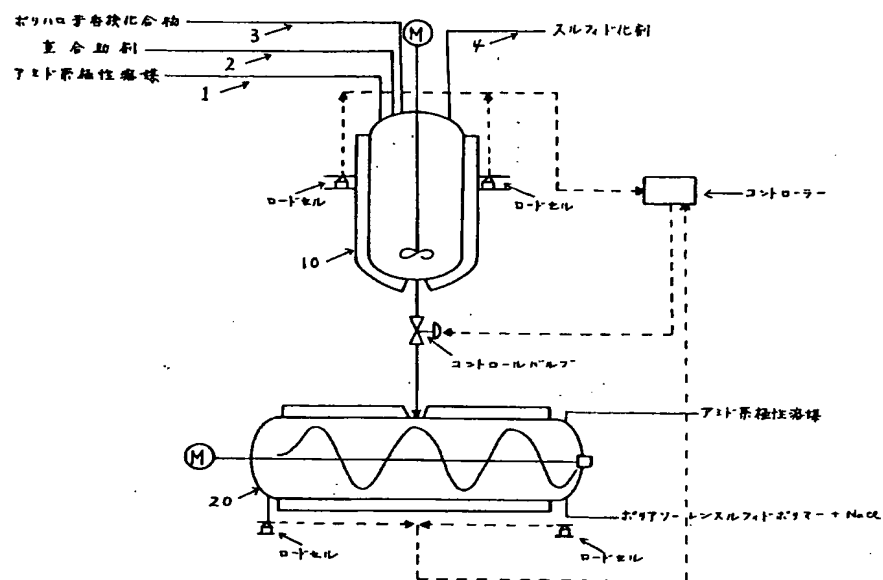


図 2



(12) — 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.